



Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

H. E. Norman, L. S. Polak, Irreversibility in the classical statistical mechanics, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1982, Volume 263, Number 2, 337–340

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.175

February 15, 2025, 23:18:17



в результате процесса взаимодействия вихря с автоволнами [13], для этого нужно послать автоволны с частотой большей, чем у вихря.

Нам удалось наблюдать такие случаи, когда вихри, возникнув, распались. Пример такого распада для вихря с топологическим зарядом 2 показан на рис. 1г. Видно, что в результате распада образовались две простые спиральные волны, т.е. два вихря с топологическим зарядом 1.

Вихри с топологическим зарядом 2 оказались более чувствительны к внешнему воздействию, например изменению параметров среды из-за старения реакции, чем вихри с топологическими зарядами 3 и 4. Распад вихрей с топологическим зарядом 2 происходил быстрее. Следует заметить, что исследовать стабильность вихревых структур на химической реакции весьма трудно из-за сложности визуализации распада вихрей и непрерывного изменения параметров среды.

Полученные в работе качественные результаты о динамике движения волн в ядре вихрей могут оказаться достаточно общими закономерностями, поскольку активные среды разной физической природы описываются уравнениями одного типа — параболическими уравнениями (1).

Мы благодарим А.М. Жаботинского и А.М. Перцова за полезные методические указания.

Институт биологической физики
Академии наук СССР,
Пушкино Московской обл.

Поступило
13 X 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiener N., Rosenblueth A. — Arch. Inst. Cardiol. Mex., 1946, vol. 16, p. 205.
2. Балаховский И.С. — Биофизика, 1965, т. 10, с. 1063–1067.
3. Кринский В.И. — Проблемы кибернетики, 1968, т. 20, с. 59–80.
4. Gerisch G. — Curr. Top. Dev. Biol., 1968, vol. 3, p. 157.
5. Durston A.J. — Dev. Biol., 1974, vol. 37, p. 221.
6. Zaikin A.N., Zhabotinsky A.M. — Nature, 1970, vol. 225, p. 535.
7. Winfree A.T. — Science, 1972, vol. 175, p. 634.
8. Allesie M.A., Bonke F.I.M., Shopman F.J.G. — Circul. Res., 1977, vol. 41, p. 9.
9. Krinsky V.I. Abstracts of VI FEBS Meeting, Prague, 1968.
10. Winfree A.T. Structure of Biological Time. В.: Springer-Verlag, 1980.
11. Зельдович Я.Б., Мало-мед Б.А. — ДАН, 1980, т. 254, № 1, с. 92–95.
12. Jacobs S.S., Epstein I.R. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 1721.
13. Кринский В.И., Агладзе К.И. В сб.: Тр. 9 Междунардн. конфер. по нелинейным колебаниям. Киев, 1981, с. 84.

УДК 536.75

Ф И З И К А

Г.Э. НОРМАН, Л.С. ПОЛАК

НЕОБРАТИМОСТЬ В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

(Представлено академиком Л.В. Келдышем 2 XII 1981)

Хорошо известны многочисленные попытки вывести второе начало термодинамики из рассмотрения уравнений движения молекул. Трудности такого вывода возникают из-за того, что второе начало говорит о необратимости процессов во времени, а ньютоновские уравнения движения и следующее из них уравнение Лиувилля, которое обычно является исходным в таком выводе, обратимы [1–6].

Помимо принципиальной важности эта проблема приобрела сейчас и практическое значение, поскольку возможности ЭВМ позволяют численно решать систему

уравнений движения взаимодействующих частиц. Термодинамические и транспортные свойства вещества (твердых тел, жидкостей, реальных газов и плазмы) находятся усреднением соответствующих выражений по рассчитанным траекториям. Этот метод получил название метода молекулярной динамики и успешно развивается в течение последних двадцати лет. Сотни публикаций (см., например, обзоры [7–9]) показали, что с его помощью определяются разнообразные свойства веществ в различных агрегатных состояниях. Хорошее согласие с экспериментальными данными достигается уже при исследовании с помощью ЭВМ систем относительно малого числа частиц $N \sim 10^2 - 10^3$.

Метод молекулярной динамики почти всегда использовался лишь для расчетов свойств веществ. Вопрос же о том, какова роль обратимости ньютоновских уравнений движения в формировании законов статистической механики и молекулярно-кинетической теории, практически не исследовался. Обсуждения, имеющиеся только в некоторых обзорах по методу молекулярной динамики [7, 8], не идут дальше выявления ряда погрешностей расчета траекторий на ЭВМ и констатации того факта, что эти погрешности не влияют на результаты усреднений. Отметим также работы [10, 11]. Некоторые же авторы (см., например, [9] и содержащиеся там ссылки) утверждают, что в методе молекулярной динамики отсутствуют стохастические элементы.

В свою очередь строгие подходы в статистической физике развивались независимо от метода молекулярной динамики и не привлекались к анализу этого метода. Укажем лишь на обзор [12], где имеется важное, хотя и беглое замечание, что погрешности метода молекулярной динамики эквивалентны неустойчивостям, возникающим в реальных системах под действием внешних возмущений.

В настоящей работе сопоставлены результаты, полученные методом молекулярной динамики, со строгими результатами [13] для систем конечного числа частиц.

1. Системы конечного числа частиц. Коэффициенты переноса выражаются через интегралы по времени от различных автокорреляционных функций (формулы Кубо). Например, коэффициент диффузии

$$(1) \quad D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle v(0)v(t) \rangle,$$

где t — время, v — скорость некоторой (любой) частицы, $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по ансамблю. Формулы типа (1) широко используются в методе молекулярной динамики. С их помощью рассчитаны коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности и др. для систем с различными потенциалами межмолекулярного взаимодействия, в различных фазовых состояниях. Рассматривались как простые вещества типа аргона, так и значительно более сложные: вода, жидкие кристаллы и др.

С другой стороны, интегралы типа интеграла, входящего в (1), были вычислены строго Лебовицем [13]. Ввиду важности и малоизвестности этого результата поясним его вывод для простейшего случая автокоррелятора скорости:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dt \langle v(0)v(t) \rangle &= \langle v(0) \int_0^{\infty} \frac{dx(t)}{dt} dt \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \langle v(0)x(T) \rangle - \\ &- \langle v(0)x(0) \rangle = \langle v \rangle \langle x \rangle - \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle \Big|_{t=0} = \frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle \Big|_{t=0} \langle x \rangle = 0, \end{aligned}$$

где $x(t)$ — траектория частицы и использовано, что $\langle v(0)x(T) \rangle \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \langle v \rangle \langle x \rangle$ для перемешивающих систем и $\langle x(t) \rangle$ и $\langle x^2(t) \rangle$ — постоянные, не зависящие от времени, для ограниченных систем. Отсюда $D = 0$. Все другие коэффициенты переноса также обращаются в нуль [13]. Этот результат справедлив для любого $N < \infty$, для любых

потенциалов межмолекулярного взаимодействия, для любых веществ и любых их фазовых состояний.

Лебовиц полагал, что интегралы типа (1) дают коэффициенты переноса только в термодинамическом пределе, но остаются равными нулю для любого конечного N . Такое предположение противоречит результатам вычисления интегралов (1) методом молекулярной динамики, в котором исследуются только конечные системы. Методом машинного эксперимента (молекулярной динамики и Монте-Карло) показали, что можно получать достоверную информацию об однородных системах, исследуя системы конечного числа частиц [7–9]. Важно лишь, чтобы размер системы существенно превышал радиусы корреляций в системе. Точность повышается при введении специальных мер по ослаблению поверхностных эффектов: периодических граничных условий, потенциала стенки и др.

2. Метод молекулярной динамики. Система уравнений движения решается в этом методе численно. Однако еще Н.С. Крылов [1] обратил внимание на то, что эта система является неустойчивой и малое изменение начальных данных приводит к нарастающим со временем различиям траекторий. В методе же молекулярной динамики при расчетах на ЭВМ неустраимыми источниками ошибок, вносимых на каждом шаге численного счета, являются: 1) округления в последнем разряде ЭВМ, 2) погрешности разностных схем численного интегрирования уравнений движения. Для системы твердых сфер (дисков) действует только первый фактор, а для систем с плавными потенциалами межчастичного взаимодействия основным может стать второй фактор. Третий источник погрешности возникает также для систем с плавными потенциалами, когда вводятся приближения при подсчете суммарных сил, действующих на частицы, например, обрезания дальних взаимодействий (метод ближайшего образа и др.).

Непосредственные расчеты [8] показали, что ошибки определения координат и скоростей частиц растут со временем экспоненциально, пока не достигнут значений порядка самих величин; эти ошибки возрастают на 14 порядков за 10–40 средних времен свободного пробега для различных плотностей, рассмотренных в работе [8]. Такие зависимости почти не меняются с ростом числа частиц в системе. Результаты [8] получены для системы твердых дисков, т.е. для наиболее точно решаемой системы, где нет иных ошибок кроме ошибок округления в последнем разряде ЭВМ.

Ошибки, накапливающиеся со временем, приводят к необратимости траекторий частиц, определяемых при расчетах методом молекулярной динамики. Результаты наших исследований этой необходимости будут рассмотрены отдельно.

3. Изложенное выше позволяет понять, почему вычисления интегралов типа (1) у Лебовица и в методе молекулярной динамики приводят к различным результатам. Дело в том, что при этих вычислениях интегралы берутся по разным траекториям частиц, а именно: Лебовиц проводит вычисления для обратимых траекторий, строго удовлетворяющих ньютоновским уравнениям движения, а в методе молекулярной динамики используются приближенные, необратимые траектории. Для последних несправедливы доказательства, проведенные в [13].

Подведем итог сопоставлению двух подходов, использующих обратимые и необратимые траектории. Обратимые траектории приводят к теореме Луивилля (или, строго говоря, следуют из нее). Эти траектории со времен Больцмана и Гиббса кладутся в основу многих попыток построить статистическую механику на фундаменте уравнений молекулярного движения. При этом в каждом из теоретических построений этого рода вводятся предположения, которые остаются недоказанными. В то же время эти траектории приводят к абсурдным результатам для коэффициентов переноса — в таких системах не может быть ни диффузии, ни вязкости, ни теплопроводности и т.д. Необратимые же траектории, как показала обшир-

ная практика расчетов методом молекулярной динамики, хорошо описывают различные свойства самых разнообразных систем.

По существу в каждом из этих подходов сформулирована своя модель физической реальности. В первой модели эволюция системы во времени описывается обратимой фазовой траекторией, а во второй — необратимой фазовой траекторией. Возникает вопрос, как можно различить такие траектории, не проверяя их на обратимость, а по каким-либо иным критериям, допускающим сопоставление с экспериментом. Выше показано, что вычисляемые для них значения коэффициентов переноса оказываются принципиально различными. Вероятно существуют и другие отличия. Однако уже рассмотрение расчетов коэффициентов переноса показало, что модель, использующая необратимые траектории, хорошо соответствует эксперименту, а использующая обратимые траектории решительно противоречит эксперименту.

Таким образом, по-видимому, описание необратимых процессов в статистической механике нельзя строить, основываясь только на описании движения отдельных молекул с помощью ньютоновских уравнений, без привлечения некоторого независимого физического принципа. Это обстоятельство не связано с недостатком наших знаний о взаимодействиях в системе многих частиц, поскольку сам по себе этот недостаток знаний не мог бы нарушить обратимого характера исходных ньютоновских уравнений движения, не содержащих такого недостатка знаний.

Надо отметить, что явное или неявное использование дополнительного принципа уже встречалось в литературе. Так поступали: Н.Н. Боголюбов [14] при получении уравнения Больцмана из уравнения Лиувилля, Ю.Л. Климонтович [15] при получении распределения Гиббса из уравнения Лиувилля. Нам представляется, что дополнения такого рода отражают существование некоторого физического принципа. Формулировка искомого принципа требует дополнительных исследований.

Благодарим Ю.Л. Климонтовича и В. Эбелинга за интересные обсуждения.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Академии наук СССР, Москва

Поступило
3 XII 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов Н.С. Работы по обоснованию статистической физики. М.: Изд-во АН СССР, 1950. 208 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
3. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978, 2. 399 с.
4. Пригожин И. — УФН, 1980, т. 131, № 2, с. 185–207.
5. Сахаров А.Д. — ЖЭТФ, 1980, т. 79, № 3 (9), с. 689–693.
6. Синай Я.Г. — Природа, 1981, № 3, с. 72–80.
7. Wood W.W. In: Fundamental problems in statistical mechanics. Amsterdam; North-Holland, 1975, vol. 3, p. 331–388.
8. Erpenbeck J.J., Wood W.W. In: Statistical mechanics. N.Y.: Plenum Press, 1977, part B, p. 1–40; Ann. Rev. Phys. Chem., 1976, vol. 27, p. 319–348.
9. Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. М.: Наука, 1981. 323 с.
10. Urban J., Bellemans A. — Phys. Lett., 1967, vol. 24A, № 11, p. 620–621.
11. Морозов Ю.Р., Толмачев В.В. — Вестн. МГУ, сер. 1, матем., мех., 1969, № 3, с. 91–96.
12. Lebowitz J.L., Penrose O. — Phys. Today, 1973, Feb., p. 23–29.
13. Lebowitz J.L. In: Statistical mechanics, new concepts, new problems, new applications. Chicago: Univ. of Chicago Press, 1972, p. 41–66.
14. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.—Л.: ГИТТЛ, 1946. 117 с.
15. Климонтович Ю.Л. Кинетическая теория электромагнитных процессов. М.: Наука, 1980. 373 с.